

## 有機半導体デバイス・材料物理の基礎

東北大学金属材料研究所 岩佐義宏

有機トランジスタは、有機材料を半導体として動作させる電流スイッチング素子であり、その発明は、1980年代の半ば、工藤ら、肥塚ら、日本発の研究にさかのぼることができる。近年その性能が飛躍的に向上し、易動度の値としてアモルファスシリコンを凌駕するに到ったため、このデバイスの応用を目指した研究が世界中で非常に活発になっている。このデバイスの研究は、2000年あたりまでは、主として化学分野、応用物理学や電子工学分野によって牽引されてきて、基礎物理分野の貢献は極めて少なかったといえる。今世紀に入り、デバイス性能の向上とともに物理分野の研究者の参入によって、半導体の基礎に立ち返った理解が深まりつつあるのが現状である。ここでは、有機トランジスタの物理的な基礎を紹介する。

### 1. 有機トランジスタの基礎的動作機構

現在、最も有力視されている有機トランジスタの基本構造は、絶縁体薄膜を金属（ゲート電極）と有機半導体でサンドイッチしたコンデンサ構造を基本とするMIS型電界効果トランジスタ（FET）である。半導体側の電極（ソース）とゲートの間に電極に電圧を印加することによって半導体側に電荷が蓄積される。そのとき、半導体側にもうひとつの電極（ドレイン）用意しておけば、蓄積された電荷による電流をソースとドレインの間に電圧をかけて測定することができる。言い換えるとソースとドレイン電極間に流れる電流をゲートにかかる電圧で制御することができる。これが、MIS型FETの基本となる原理である（図1左）。

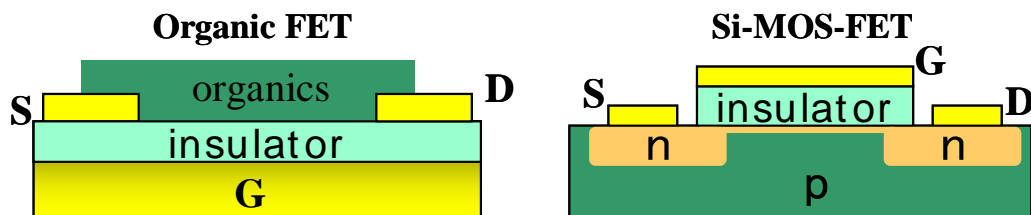


図1 有機トランジスタ（左）と Si-MOS-FET（右）の模式図

ここで、教科書的な Si 単結晶による MOS-FET と有機 FET を比較してみよう。有名なジューの教科書によると、Si MOS-FET の構造は、図1右の様に書かれている。すなわち、Si 半導体中に p 型あるいは n 型のドーピングが意図的に且つ局所的に施され、これが FET の動作特性を決定するのである。たとえば、図に示した構造では、半導体全体が弱く p 型にドーピングされる一方、電極近傍は n 型になっている。そのため、ゲート電圧を印加しない状態では、pn 接合が 2 つ電極間に挟まっているため、ソース・ドレイン間に電流は流れないオフ状態にある。この状態にゲート電圧を印加して電子を蓄積

すると、チャンネルが開いてオン状態に変えることができる。このような動作モードはノーマリーオフと呼ばれるが、チャンネルに意図的にドーピングを行えば、もともとチャンネルに電流が流れ、それを逆方向のゲートによってチャンネルをオフにするノーマリーオンの動作モードに変えることができる。このように、Siをはじめとする無機半導体では、置換型のドーピングが確立されている場合が多いため、ドーピングを基礎にトランジスタ構造が形成され、ドーピングによってトランジスタの動作特性が制御される。

一方、有機半導体では、無機半導体で一般的なドーピング技術がほとんど知られていない。そのため、多くの場合有機FETは、有機半導体へのドーピングなしに使用される。にもかかわらず、有機FETは十分な信頼性を持って動作する。かならずしもドーピングを必要としない有機FETの簡便性を十分に生かすことは必要であるが、特性の更なる向上、動作特性の制御性を向上させるには、単純なドーピングとは異なる有機半導体特有の特性制御技術の開発が必要であろう。以上のような、有機トランジスタの特性を理解するためには、電極/有機半導体界面における電荷注入現象や、絶縁体/有機半導体界面における電荷の蓄積・輸送という、トランジスタにおける素過程を物理的観点から理解する必要がある。以下では、このような観点から関連するいくつかのいくつかのトピックスを紹介する。

## 2. キャリヤの注入と蓄積

FETデバイスにおいて、ゲート電圧に負の電圧をかけた際にチャンネルがオンになる場合をp型（代表的材料としてペンタセンやポリチオフェンがある）、正のゲート電圧によってチャンネルがオンになる場合をn型（代表的材料として、PTCDIやC60がある）と呼ぶ。それぞれ正孔と電子がキャリアとしてチャンネルに蓄積された結果である。しかしながら、意図的にドーピングを行わない有機FETで、キャリアの符号がどのように決定されるかは必ずしも自明ではない。

実際にキャリアの符号を決定するのは電極と有機半導体の仕事関数のマッチングであると考えられている。すなわち、電極のフェルミエネルギーの位置が、有機半導体のHOMOに近い場合は、正孔が注入されやすくp型特性が観測されやすい。逆に、電極のフェルミエネルギーが有機半導体のLUMOに近い場合は、電子が注入されやすく、FET動作はn型になる。逆に言うと同じ有機半導体でも電極を変えると動作モードが変化することになる。実際、通常金電極に対してp型に動作するペンタセ

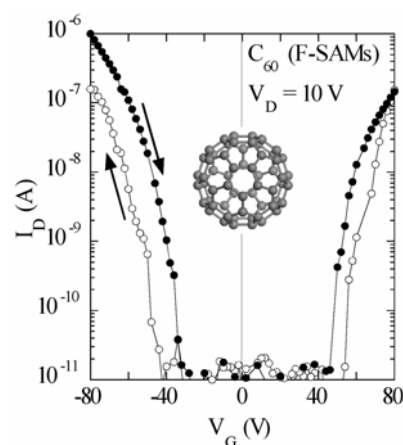


図2 金電極表面修飾したC60薄膜トランジスタの伝達特性。通常観測される正の $V_G$ に対する電子電流と負の $V_G$ に対する正孔電流がともに観測される。

ンが、仕事関数の小さいカルシウム電極を用いると、電子も正孔も注入できる両極性と呼ばれる動作を示すようになる[1]。また、通常、金電極に対してn型に動作するC60は、金電極表面の有機分子による修飾によって仕事関数を変化させると、やはり正孔電流が流れ始め両極性動作を示すことが知られている[2]。図2は、その1例として後者の修飾金電極によるC60の両極性動作を、ドレイン電流とゲート電圧の関係として示してある。このような両極性特性は、適切な電極選択と絶縁体表面処理を行いさえすれば、簡単にえられることが知られている。このことは、有機半導体と金属界面の接触においては、金属/半導体界面におけるショットキバリアは仕事関数とともに期待通りにシフトすることを意味しており、このような場合、フェルミレベルのピンニング効果が弱いと表現される。この点が、金属のフェルミエネルギーを変化させてもショットキバリアがほとんど変化しないSiなどの共有結合性半導体とは、大きく趣を異にするところである。

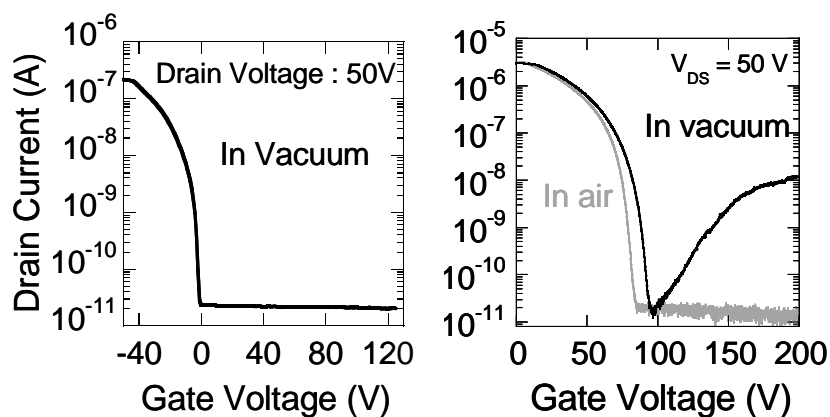


図3 ルブレン単結晶FETにおける銀ペースト電極を用いた両極性動作。

(左) SiO<sub>2</sub>ゲート絶縁体、(右) PMMAゲート絶縁体

キャリアの符号の重要な決定因子は仕事関数のマッチングであるが、それだけでは必ずしも十分ではない。図3は、ルブレン単結晶を例に銀ペースト電極を用いて両極性動作を観測した例を示す[3]。左図は、絶縁体としてSiO<sub>2</sub>を用いた場合、右図は絶縁体としてPMMAと呼ばれる高分子を用いた場合である。絶縁体としてSiO<sub>2</sub>を用いた場合、電子側の電流を観測することは極めて困難であるが、PMMAを用いると真空中あるいは窒素ガス中で簡単に電子電流すなわち両極性動作を観測することができる。この事実から、PMMA表面が比較的トラップフリーなため、電極から注入された電子が電極間を移動できると推察できる。すなわち、トラップ密度の少ない界面形成がきわめて重要なのである。

以上のように、電極/有機半導体界面および絶縁体/半導体界面の物理過程を理解し、制御可能になると、有機FETに新たな機能を付与することができる。それは、発光トランジスタである。ソース、ドレインそれぞれの電極から電子と正孔を注入し、ゲー

ト電圧によって絶縁体界面近傍にキャリアをひきつけた状態を作ると、電場だけに有機された p n 接合と呼ぶべき状態がチャンネルに形成され、電子と正孔が再結合して発光するのである。図4はテトラセン単結晶を用いた両極性発光トランジスタにおける強度分布図を示してある。p n 接合が化学的なドーピングでなく電場だけによって形成されているため、この発光領域は電場によって動かすことが可能である。以上のように電場だけで形成される p n 接合と発光現象は、カーボンナノチューブ[4]やポリチオフェン誘導体[5]などで観測されているが、無機半導体での報告例はない。これは、ゲート電圧だけでキャリアの符号を反転できる材料、すなわちダングリッドボンドフリーな有機材料やカーボンナノチューブの特徴である。

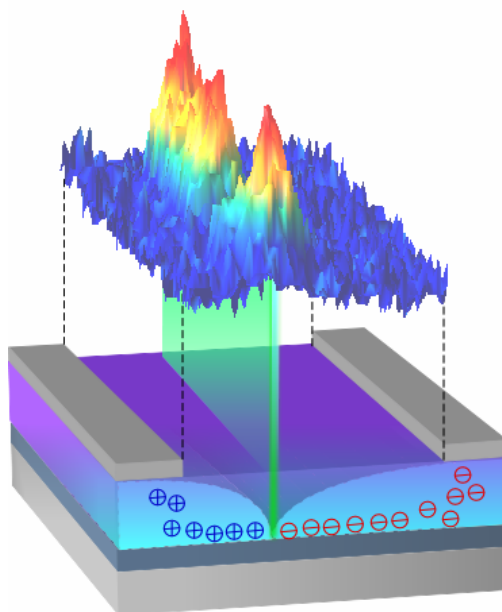


図4 発光トランジスタの概念的デバイス構造と、発光の強度分布マップ

### 3. チャンネルキャリア密度の制御

FETのキャリアの符号決定機構が明らかになったので、より微妙なキャリアの密度の制御法に移ろう。チャンネルにおけるキャリア密度をゲート電圧とは別の方法で化学的に調節できたとすると、伝達特性におけるいわゆるしきい電圧( $V_{th}$ )というパラメータを制御できるようになる。これが可能になると、 $V_{th}$ の意図的設定によってノーマリーオンとノーマリーオフデバイスの意図的作りわけ、消費電力の軽減などにつながってゆく、重要な技術となりうる。

前述したとおり、無機半導体におけるチャンネルキャリア密度の調節は、置換型ドーピング（特にチャンネルのみのキャリアの場合はイオン打ち込みなどの方法）で行うことが知られているが、有機半導体の場合、チャンネルにそのような乱暴なことをするのは特性を劣化させるだけで何の効果もない。ひとつの方法として、われわれのグループでは、極性を有する絶縁体表面を意図的に作成する方法を提案している[6]。具体的には極性を有する自己組織化単分子膜（SAMs）を用いる方法で、この極性SAMsは、その整然と並んだ極性分子の作る強い電界を直上に接する物質に及ぼすことが期待される。その結果として、直上の有機半導体は、ゲート電圧のない状態でもSAMsの形成する電場を常に感じることにある。このため、ゲート電界なしでキャリアを増加させたり減少させたりすることが可能になる。図5は、ペンタセン薄膜FETの伝達特性に対するSAMsの効果を示した

もので、SAMsの極性により閾値  $V_{th}$  がシフトしている（すなわちキャリア密度が変化した）ことを示している。このような特性のシフトを通常の化学ドーピングで起こそうとすると、必ずあるドーピングレベルからオフ電流の増加が観測されるようになり、特性劣化を原理的に避けることができない。一方、SAMsを用いた方法は界面のみにキャリアを誘起するため（筆者らはこの方法を界面ドーピングと呼んでいる）、オンオフ比は決して劣化することがない。

ここでは、チャンネルキャリア密度の制御方法としての一例としてSAMs技術を紹介したが、より一般的に言って、さまざまな界面制御が今後の有機FETの特性安定化、向上に本質的な役割を果たすことは間違いないと予想される。

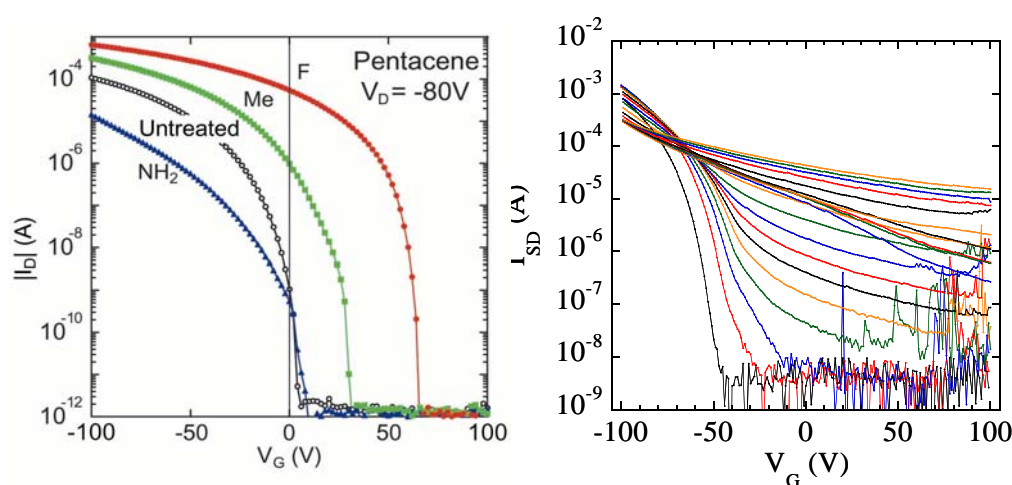


図5 （左）極性SAMsによっ界面修飾したペンタセン薄膜FETの伝達特性。

（右）ヨウ素ドーピングによるペンタセン薄膜FETの伝達特性の変化。

#### 4. チャンネルにおけるキャリアの輸送機構

有機FET、一般的には有機半導体におけるキャリアの輸送機構、より具体的に言うと、キャリアの伝導は①分子から分子へのホッピング機構、②バンド的な拡散伝導なのかという問題は、古くからの基礎的問題である。キャリア数が非常に多い有機金属、超伝導体の世界では、有機固体にはきれいで単純なバンド構造が形成されていることは、はるか昔に確立されている。一方、わずかなキャリアしかいない有機半導体における伝導をどのように理解すべきかという問題はあまり深い研究がなされないまま現在に到っている。この問題を有機FETを用いて解決するため、われわれはルブレ単結晶FETによるホール効果という手法によってアプローチした。

ホール効果は、キャリアが磁場によるローレンツ力によって軌道が曲げられる結果、電流方向とは垂直な方向に電圧を発生する現象で、ホール電圧の値から電流に寄与しているキャリアの数を直接求めることができる、古典的だが重要な手法である。図?は、ルブレ単結晶FETデバイスにおける伝導度、ホール係数の逆数  $1/R_H$ （キャリア数に対応）、従

来のキャパシタンスから予想されるキャリア数の、ゲート依存性をまとめたグラフである。この最も重要な成果は、ホール効果から直接求めたキャリア数（黒丸）とキャパシタンスから求めたキャリア数（黒点線）が、30%程度の誤差で一致することである [7]。

この事実は、コンデンサの原理を用いて蓄積したキャリアがバンド伝導に近い運動をしていることを強く示唆している。なぜなら、その場合のみ、 $1/R_H$  の測定値がキャパシタンスモデルからのキャリア数と一致するからである。

有機半導体の研究は応用志向が強いため、常に実用デバイスを意識した薄膜多結晶デバイスを用いて行われている。しかし、このようなデバイスはグレインバウンダリーの影響を強く受ける結果、物質の持つ本質的な性質を隠しがちである。有機半導体の伝導機構がバンド伝導的であることは、その限界性能はまだまだ上昇することが期待され、結晶性向上の努力に強い動機付けを与えてくれる。

## 5. まとめ

ここでは、これまで化学、電子工学、応用物理分野に家人されてきた有機FET研究に対し、基礎物理的な研究がどのように貢献できるかという観点から、説明を試みた。それらの多くは、界面制御と単結晶デバイスを用いた、決して直接役に立ちそうにないが本質的なアプローチ、言い換えれば“急がば回れ”的な手法である。長い目で見て、このような視点からも有機材料の電子デバイス応用に貢献できると信じている。

本稿は、竹延大志、高橋哲生、小林慎一郎、竹谷純一、塚越一仁らとの共同研究の成果をもとにしており、彼らに深い謝意を表す。

## 参考文献

- [1] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2098 (2004).
- [2] T. Nishikawa et al., *J. Appl. Phys.* **97**, 104509 (2005).
- [3] T. Takahashi et al. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033505 (2006).
- [4] M. Freitag et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 076803 (2004).
- [5] J. Zaumseil, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.* **5**, 69 (2006).
- [6] S. Kobayashi et al., *Nat. Mater.* **3**, 317 (2004).
- [7] J. Takeya et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1393 (2005).

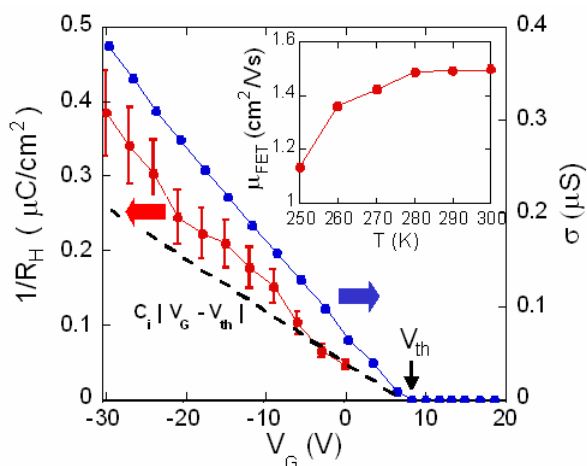


図6 ルブレン結晶FETを用いた逆ホール係数  $1/R_H$  のゲート電圧依存性